

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

SILICA PARTICLE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP3257010
Publication date: 1991-11-15
Inventor: TSUGENO MAKOTO; others: 04
Applicant: NISSAN CHEM IND LTD
Classification:
- **international:** C01B33/18
- **european:**
Application number: JP19900410342 19901213
Priority number(s):

Abstract of JP3257010

PURPOSE:To improve purity of silica particles by effecting the reaction of NH₃ with H₂SiF₆ and/or its ammonium salt in an aq. medium to obtain a slurry containing SiO₂ and NH₄F, subjecting this slurry to solid-liquid separation to obtain SiO₂, and then drying and calcining the obtd. SiO₂.

CONSTITUTION:To an aq. medium containing H₂SiF₆ and/or its ammonium salt, NH₃ is added by the amt. 3-10 times as much as the amt. of H₂SiF₆ to effect the reaction at 0-100 deg.C in pH4-11 to obtain a slurry. This slurry containing SiO₂ and the by-product NH₄F is subjected to solid-liquid separation by filtering under reduced pressure, etc., to separate a SiO₂ cake. Then, this SiO₂ cake is washed dried at 50-200 deg.C, and calcined at >=500 deg.C to obtain SiO₂ particles having 5-100µm average particle size, <=20m²/g BET specific surface area, <=0.1mL/g pore volume, and <=1000ppm metal impurity in terms of metal oxides.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-257010

⑬ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)11月15日

C 01 B 33/18

A

6570-4G

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全19頁)

⑮ 発明の名称 シリカ粒子及びその製造法

⑯ 特 願 平2-410342

⑰ 出 願 平2(1990)12月13日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)12月14日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-324447

㉑ 発 明 者 柘 植 野 誠 富山県婦負郡婦中町笹倉635日産化学工業株式会社富山工場内

㉒ 発 明 者 高 子 康 富山県婦負郡婦中町笹倉635日産化学工業株式会社富山工場内

㉓ 発 明 者 久 保 政 雄 富山県婦負郡婦中町笹倉635日産化学工業株式会社富山工場内

㉔ 発 明 者 用 山 徳 美 富山県婦負郡婦中町笹倉635日産化学工業株式会社富山工場内

㉕ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
最終頁に続く

㉖ 【要約】

【目的】樹脂との密着性が良く、成形したパッケージの強度が低下が無い、半導体用封止材用等の高純度シリカの提供する。

【構成】シリカ粒子表面の電子顕微鏡で観察して、0.2～5 μ mのサイズの連続的な凹凸状の突起を有し、平均粒子径が5～100 μ m、BET法比表面積が20 m^2/g 以下、且つ、細孔容積が、0.1 mL/g 以下であることを特徴とするシリカ粒子に関する。その製法は、珪弗化水素酸及び/又はそのアンモニウム塩とアンモニアとを水性媒体中で反応させてシリカスラリーを得た後、シリカと副生弗化アンモニウムの水溶液とを固液分離し、固液分離したシリカを乾燥、500℃以上の温度で焼成する工程よりなる。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカ粒子及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリカ粒子表面に電子顕微鏡で観察して、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ のサイズの連続的な凹凸状の突起を有し、平均粒子径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、BET法比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、且つ、細孔容積が、 0.1 mL/g 以下であることを特徴とするシリカ粒子。

【請求項 2】 金属性不純物含量が金属酸化物換算で 1000 ppm 以下である請求項 1 記載のシリカ粒子。

【請求項 3】 珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩とを水性媒体中で反応させて得られる請求項 1 記載のシリカ粒子。

【請求項 4】 下記の工程

A) 珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩とアンモニアとを水性媒体中で反応させてシリカスラリーを得る工程

B) 前記スラリーより、シリカと副生珪弗化アンモニウムの水性液とを固液分離する工程

C) 固液分離したシリカを乾燥及び／又は焼成する工程

からなる請求項 1 記載のシリカ粒子の製造法。

【請求項 5】 500°C 以上の温度で焼成することを特徴とする請求項 4 記載のシリカ粒子の製造法。

【請求項 6】 水性媒体に、珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩とアンモニアとを同時添加して反応させることを特徴とする請求項 4 記載のシリカ粒子の製造法。

【請求項 7】 種シリカを含有する水性媒体に、珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩とアンモニアとを同時添加して反応させることを特徴とする請求項 4 記載のシリカ粒子の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、樹脂やゴム等に添加する粒子表面に凹凸状の突起を有するシリカ粒子及びその製造法に関する。本発明のシリカ粒子は、半導体封止用樹脂組成物、ポリエステル、エンジニアリングプラスチック、シリコンゴム用の充填材として有用なものである。

【0002】

【従来の技術】

高分子材料の諸物性改善を目的に各種無機充填材、特にシリカが多用されている。例えば、IC封止材はエポキシ、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド等のマトリックス樹脂に対し、熱膨張率の調整を目的に、シリカ充填材を70%程度配合する。近年、半導体の高集積化とチップの大型化に伴い、封止材料の高純度化、低応力化、耐クラック性の改良が要望されているが、必ずしもこれらの性能を満足していない現状にある。

【0003】

従来のシリカ充填材は

- 1) 天然石英の溶融粉碎法
- 2) 珪曹法シリカゲルの焼成粉碎法
- 3) 四塩化珪素の酸水素炎分解法
- 4) アルコキシシランからのゾルゲル法等により得られている。

【0004】

しかし、1)の方法は良質な天然石英の安定供給に問題がある上、ICの誤動作(ソフト・エラー)の原因となるウラン、トリウム等の放射性元素の低減は不可能である。また、2)の方法は原料の珪酸曹達や中和剤からのナトリウム、アルミニウム等の金属成分やイオン性不純物が混入するため、高集積半導体用封止材シリカとしては供しえない。3)の方法はコスト高、かつ粒径や形状の制御が難しく、不純物としての塩素イオンの混入は避けられない。更に4)の方法は原料の精製により高純度のシリカが得られる反面、製造工程が複雑で、シリカは相当なコスト高となり用途が限定される。

【0005】

他方、シリカ充填材の形状については、従来から溶融シリカの破碎法による角

形シリカが主に使用されているが、角形シリカを含有する組成物は流動性が低下する上、鋭角先端の応力による配線の変形やパッケージのクラック等のハード・エラーを起こしやすいため、最近では流動性改善と応力分散の目的から球状シリカも普及しつつある。しかし、球状シリカは価格が割高な面と、製造時の熱処理によりシリカ表面が熔融又は焼結により滑らかになる為、樹脂との密着性が不十分となり、成形したパッケージの強度が低下するという問題点を有しており、新規なシリカ充填材の開発が要望されている。

【0006】

また、特殊形状を有するシリカ粒子に関する公知文献として、特開昭 63-182212 号公報には、ギザギザ状の表面を有する真円状シリカ粒子が示され、米国特許 4,010,242 号公報には $5 \sim 500 \mu\text{m}$ のコロイド粒子を原料とする微小球状粒子の製造法が開示されているが、いずれも本発明のシリカ粒子とは、物性、純度及び製造法が異なる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、従来のシリカでは種々の問題がある。そこで、本発明者等は、この問題を解決する目的で鋭意研究を行い本発明を完成した。

即ち、本発明のシリカ粒子は、既存の破碎法角状シリカや球状シリカを充填材として用いた際の応力集中、流動性低下、樹脂との密着性不良という技術的課題を解決する。また、本発明のシリカ粒子は金属不純物を実質的に含まず、イオン性不純物や放射性元素も低減できることから高純度シリカとして各種用途に使用できる。更に本発明のシリカ粒子は、例えば珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩を原料とする湿式法により製造可能であるから、製造コストや安定供給という面においても既存シリカの問題点を解決できる。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明はシリカ粒子表面に電子顕微鏡で観察して、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ のサイズの連続的な凹凸状の突起を有し、平均粒子径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、BET 法比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、且つ、細孔容積が、 $0.1 \text{ mL} / \text{g}$ 以下であることを特徴

とするシリカ粒子に関する。

【0009】

連続的な凹凸状突起とは、シリカ粒子全表面の約半分以上の表面に適度の丸みをもった凹面及び／又は凸面を有する突起を意味する。突起のサイズ $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ とは、隣接する突起との間のへこみ部分の低部からの高さの半分の平均径についてである。突起の平均高さは $0.2 \sim 4 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ である。また、突起の高さの半分の平均径は好ましくは $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ である。更にまた、突起の平均高さは、突起の高さ半分の平均径の $0.6 \sim 1$ 倍である。更に、突起の平均高さは、好ましくはシリカ粒子の平均径の 30% 以下、より好ましくは 10% 以下である。シリカ粒子1個当たりの突起の数は少なくとも 100 以上、好ましくは 500 以上、より好ましくは 1000 以上である。

【0010】

シリカ表面の突起は、シリカ充填材とマトリックス樹脂との密着性向上に役立ち、その結果樹脂組成物としての機械的強度が大となる。

突起サイズが $0.2 \mu\text{m}$ 未満では、突起による密着性向上の効果が顕著とならず、また $5 \mu\text{m}$ を越えると、突起数が制限されると同時に、マトリックス樹脂との接触面積が小さくなり、既存の球状シリカと比較して密着性向上の効果が顕著でなくなる。また、粒子表面の突起は、例えば珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩を原料として用いた場合、適度の丸みを有しているので、既存の破砕法角状シリカが先端部で応力集中するのに対し、応力分散が可能となる。

【0011】

本発明のシリカ粒子の平均粒子径は $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 未満であると、流動性や成形性が低下し、 $100 \mu\text{m}$ を越えると樹脂組成物としてシリカを高密度充填できず、樹脂の機械的強度も低下する。またシリカの粒径分布として $5 \mu\text{m}$ 未満の微細シリカや $100 \mu\text{m}$ を越す粗粒シリカを大量に含むのは同様の理由で好ましくない。

【0012】

本発明のシリカ粒子のBET法による比表面積は、 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であり、好ましくは $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。BET法比表面積が、 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越え

ると微細シリカを大量含有することにより弊害を生じたり、シリカ粒子自身の機械的強度が不十分であったりする。IC封止材用のシリカ充填材としては、BET法比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、特に $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。

【0013】

本発明のシリカ粒子の細孔容積は 0.1 mL/g 以下であり、好ましくは 0.05 mL/g 以下である。 0.1 mL/g を越えるとシリカ粒子自身の機械的強度が低下したり、細孔内部に空気を包含することにより、樹脂との混練時や組成物としての実用場面において、脱泡やボイドの発生をもたらす、組成物や製品の品質に悪影響をもたらす。

【0014】

本発明のシリカ粒子は、粒子表面に連続的な凹凸状突起と前記物性を有するものであるが、特に、珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩とアンモニアとを水性媒体中で反応させ、更に後工程を経ることにより得ることができる。また、上記原料を用いた場合には、粒子形状やシリカ物性のみならず、純度面においても実質的に金属不純物を含有しないの高純度なシリカ粒子の製造が可能である。

【0015】

本発明のシリカの製造法の一例について説明する。

本発明のシリカの製造法は、以下の工程

- A) 珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩とアンモニアとを水性媒体中で反応させてシリカスラリーを得る工程
- B) 前記スラリーより、シリカと副生弗化アンモニウムの水溶液とを固液分離する工程
- C) 固液分離したシリカを乾燥及び／又は焼成する工程よりなる。

【0016】

上記A) 工程で用いる原料の珪弗化水素酸は市販の試薬や、湿式法燐酸製造の際の副生品を使用できるが、4 弗化珪素含有ガスの水性液吸収により製造することも可能である。珪弗化水素酸は通常5～40%程度の水溶液として用いられる

また、珪弗化水素酸のアンモニウム塩、即ち珪弗化アンモニウムは、珪弗化水素酸に気体もしくは水性アンモニアを添加することにより容易に得られる。また、4 弗化珪素含有ガスの弗化アンモニウム液吸収によっても得ることが出来る。

【0017】

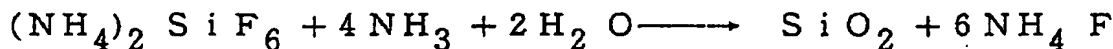
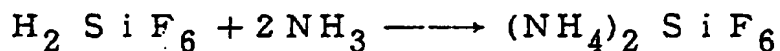
本発明において、珪弗化水素酸と珪弗化アンモニウムは、単独または両成分の混合物の形で原料として用いることができる。

アンモニアは、ガスでも良いし、水溶液を用いても良い。

上記反応原料の純度は、シリカの用途に応じて適宜選択すればよいが、より高純度なシリカ粒子を得るためには、珪弗化水素酸は直接蒸留もしくは酸分解による 4 弗化珪素含有ガスの水性液吸収により精製し、珪弗化アンモニウムは再結晶法等により精製することが望ましい。また、反応に用いるアンモニア及び水性媒体も必要に応じ、純度良好なものを使用する。

【0018】

珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩とアンモニアとの反応は以下の反応式で示される。



珪弗化水素酸に対するアンモニアの量は化学量論的にはモル比 6 だが、通常はモル比 3～10、好ましくは 4～8 であり、低モル比の場合は、反応率が低めとなり、最終反応スラリーの pH は酸性側ないし中性付近となる。高モル比では反応率が高まり、最終反応スラリーの pH は塩基性側となる。反応系の pH はシリカ粒子の形状や前記物性を制御する重要な因子である。

【0019】

珪弗化アンモニウムに対するアンモニアの量は、化学量論的にはモル比 4 だが、通常はモル比 1～8、好ましくは 2～6 が好ましい。

反応形式は回分式、連続式いずれも可能であり、原料の添加方式としては、

- ① 珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩の水性媒体中にアンモニア成分を添加する方式

- ② ①の方法と逆に、アンモニア成分を予め仕込み、他成分を添加する方式
- ③ 水性媒体中に珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩とアンモニア成分とを同時添加する方式
- ④ 上記方法の組合せがある。

【0020】

①の方式は、反応開始時は酸性側 pH 領域でシリカが生成し、他の反応条件にもよるが概して粒子表面の突起サイズが小さく、比較的緻密かつ微細なシリカ粒子が得られる。

②の方式は高 pH 領域でシリカが生成し、突起サイズの比較的大きく、粗大なシリカ粒子が得られる。

【0021】

③の方式は、反応系への原料の供給速度を制御することにより一定の pH 条件にてシリカの粒子成長を行うことができる。

本発明のシリカ粒子を製造するに際しては、上記③の同時添加方式が好ましく、特に種シリカの存在下、原料の 2 成分を連続供給することによりシリカの粒子成長が起こり、粒子表面に連続的な凹凸状突起を有するシリカを容易に得ることが出来る。この際に種シリカは①の方法で得ても良い。

【0022】

珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩とアンモニアとの水性媒体中での反応は、通常 0℃～100℃の範囲、特に室温付近で反応を開始し反応熱により 10～50℃程度の温度上昇を伴いつつ反応を進めることが多いが、場合により 80℃以上の高温で行うことも出来る。

上記反応は通常、常圧付近で行うが、加圧下 100℃以上の温度条件や、減圧下 80℃以下の温度で行っても良い。反応温度を高めると生成するシリカ粒子の粒径や突起のサイズは概して大きくなる傾向にある。

【0023】

反応の pH は通常 4～11 の範囲、好ましくは 5～10 の範囲である。

反応時間は、反応形式、添加方式、及び他の反応条件等により、一律に規定で

きないが、通常 1 分から 10 時間の範囲内で、より好ましくは 10 分～5 時間である。反応終了後、必要に応じ熟成反応をさせても良い。

反応系のシリカ濃度は通常 0.5～1.3 重量%程度の範囲で行われ、好ましくは 1～10 重量%、更に好ましくは 2～7 重量%である。シリカ濃度が低すぎるとシリカ粒子の生産性が低下し、高すぎると反応制御が難しくなる。

【0024】

また、上記反応に際し、反応系に原料以外、例えば、各種塩（弗化アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等）、ポリビニルアルコール、セルロース類等の結合剤、界面活性剤等の添加剤を共存させることができる。

以上述べた反応条件、即ち、原料種及びモル比、反応形式、添加方式、pH、温度、シリカ濃度、添加剤などを選択して、シリカスラリーを得、次の B) 工程に進む。

【0025】

反応により得たシリカスラリーは副生する弗化アンモニウム液と共存するので、これを減圧濾過、加圧濾過、遠心分離等の固液分離操作によりシリカケーキを得る。このケーキは、母液付着の形で少量の弗化アンモニウム成分を含有するので、これを水洗又は有機溶剤洗浄処理等により除く。この際に共存するアンモニア成分を酸洗浄や熱水抽出等により除去することも可能である。

【0026】

この洗浄に用いる水、酸は実質的に不純分（特に金属成分）を含有していないものを使用する。

次に、この固液分離した湿シリカを C) 工程で乾燥及び／又は焼成し前記形状を有する本発明のシリカ粒子を得る。乾燥方法は、温度 50～200℃程度の範囲で、通常良く用いられる熱風乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥、気流乾燥、流動乾燥等が適用できる。更に、必要に応じ 500℃以上、好ましくは 900℃以上の高温で焼成するが、前記のシリカ粒子の形状と物性を保つには、過度の高温は好ましくない。通常はシリカの融点以下、好ましくは 1500℃以下である。

【0027】

本発明のシリカ粒子は、特に珪弗化水素酸及び／又はそのアンモニウム塩とア

ンモニアとを水性媒体中で反応させることにより樹脂、ゴム等の充填材として付加価値の高い高純度品とすることができ、金属性不純分が金属酸化物換算の総量として、1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、更に好ましくは10ppm以下とすることが出来る。特に、本発明のシリカ粒子を電気部品用の材料として用いる場合には、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属は実質上含有しないことが望ましい。また、IC封止材における低 α 線の要求に対しても、本発明の製造法によれば、原料段階の精製により、ウラン、トリウム等の放射性元素が10ppb以下、好ましくは1ppb以下、更に好ましくは0.5ppb以下のシリカ粒子とすることが出来る。

【0028】

本発明のシリカ粒子は、多種多様な用途が期待されるが、特に前記の粒子形状と物性を生かして樹脂、ゴム等の高分子材料の物性改良用の充填材として有用である。

シリカ粒子の配合量は、使用する高分子化合物及び、使用目的により異なり限定できないが、通常高分子化合物材料とシリカ粒子の合計量中、シリカ粒子は1～95重量%、好ましくは5～90重量%である。

【0029】

高分子化合物との複合材料において、マトリックス樹脂の例を挙げれば、熱可塑性樹脂として、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー等、また、熱硬化性樹脂として、例えばフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。また、天然ゴム、合成ゴム、シリコーンゴム等の補強充填材としての用途も重要である。

【0030】

本発明のシリカ粒子と高分子化合物よりなる組成物を通常の方法で成形して複合材を得ることができる。シリカ粒子と高分子化合物の粉末を混合するか、或いはシリカ粒子と高分子化合物を混練後、粉化することにより前記組成物を得るこ

とができる。このシリカ粒子を含む組成物は、流動性及び成形性が優れている。

尚、上記樹脂やゴム用の充填材として用いるに際しては、マトリックス樹脂とシリカ粒子との密着性の更なる改良、相容性の向上、系外からの水分が浸入（吸湿）防止の目的でシリカ表面にシリコン化合物、チタン化合物等のカップリング剤処理や、表面グラフトポリマー化等の処理を行いシリカ粒子の性能を高めることもできる。

【0031】

【実施例】

以下、実施例により更に詳細に本発明を説明する。

実施例 1

攪拌機を付した 20 L の反応機に 25 % アンモニア水 3 kg を仕込み、室温にて 20 % 珪弗化水素酸 11 kg と、25 % アンモニア水 4.5 kg を定量ポンプを用い各々 0.37 kg / 時間、0.15 kg / 時間の流量で同時添加した。得られたシリカスラリーは遠心分離機を用い、弗化アンモニウム水溶液を母液として除き、シリカケーキは純水 100 L 及びメタノール 5 L にて洗浄した。これを 105℃ で 12 時間熱風乾燥後、電気マッフル炉にて 1200℃ で 2 時間焼成することにより、焼成シリカ粒子 A 0.9 kg を得た。

【0032】

このシリカ粒子の走査型電子顕微鏡写真（図 1、図 2 参照）観察によれば、粒子表面全体にわたり、多数の丸みをおびた凹凸状の突起を有している。この観察によると突起の高さは 0.3 ~ 2.0 μm で突起の高さの半分での半径は 0.3 ~ 2.0 μm であった。平均粒子径はレーザー式粒度分布計で 25.8 μm 、BET 法比表面積は 2.5 m^2 / g 、細孔容積 0.01 mL / g であった。

【0033】

金属性不純物含量は酸化物換算で以下の通りであった。（単位 ppm）

Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O
0.6	3.3	3.0	0.2

このシリカ粒子 A を用い下記配合物を加熱ロールで混練後、冷却粉碎することによりエポキシ樹脂組成物を得た。

クレゾールノボラックエポキシ樹脂	19
重量部フェノールノボラック樹脂	8
γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (カップリング剤)	2
離型剤	1
シリカ粒子 A	70

また、比較データとして、破碎法角形シリカ (平均粒径 $25\mu\text{m}$) を用い上記配合にて同様に樹脂組成物を調整し、両者の流動性を比較したところシリカ粒子 A を用いた組成物の方が明らかに良好な流動性を示した。

実施例 2

10L の攪拌反応機に、精製した 20% 珪弗化水素酸 3.6kg を仕込み、25% アンモニア水 2.65kg を 30 分かけて添加した。反応温度は 20℃ から 57℃ に上昇し、微細なシリカが生成した。得られたシリカスラリーを攪拌しながら均一にして、1.25kg を採取し、別の 10L 反応機に移し、この種シリカスラリー中に精製した 20% 珪弗化水素酸 3.6kg と 25% アンモニア水 2.45kg を、各々 1 時間かけて同時添加した。反応液の温度は 21℃ から 38℃ に上昇し、1 次反応シリカのスラリー 7.1kg を得た。

【0034】

この 1 次反応シリカスラリー 1.25kg を別の 10L 反応機に移し、1 次反応と同様の条件にて珪弗化水素酸とアンモニア水を同時添加し、2 次反応シリカのスラリー 7.2kg を得た。

更に 2 次反応シリカスラリーを減圧濾過機を用いて固液分離し、過剰アンモニアを含有する弗化アンモニウム母液を除きシリカケーキは大量の純水で洗浄後 120℃ で熱風乾燥した。

【0035】

得られた乾燥シリカは 1250℃ で 3 時間焼成し、本発明のシリカ粒子 B 0.33kg を得た。

金属性不純物含量は酸化物換算で以下の通りであった。(単位 ppm)

Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O
0.3	0.6	0.2	<0.1

放射性元素含有量 (ppb) は、 $U < 1.0$, $Th < 1.0$ であった。

【0036】

このシリカ粒子Bの走査型電子顕微鏡写真(図3、図4参照)によれば、粒子表面全体にわたり、多数の丸みをおびた凹凸状の突起を有している。この観察によると突起の高さは $0.5 \sim 3.0 \mu m$ で突起の高さの半分での半径は $0.5 \sim 3.0 \mu m$ であった。平均粒子径はレーザー式粒度分布計で $26.0 \mu m$ 、BET法比表面積は $0.6 m^2 / g$ 、細孔容積 $0.003 mL / g$ であった。

【0037】

上記シリカ粒子Bを用い実施例1と同一の配合割合のエポキシ樹脂組成物を得た。また、比較のため平均粒子径 $25 \mu m$ の球状シリカを用い同様のエポキシ樹脂組成物を得た。

上記組成物を各々加熱した金型に注型し、硬化体を作成し、曲げ強度を測定したところシリカ粒子Bを用いた組成物は球状シリカに比べ約30%の強度向上を認めた。

実施例3

20Lの攪拌反応機に25%アンモニア水7.5kgを仕込み、精製した20%珪弗化水素酸11kgを60分かけて添加することによりシリカスラリーを得た。このシリカスラリーを減圧濾過して得たシリカケーキを純水150L及び1Lのメタノールにて洗浄後、 $105^\circ C$ で熱風乾燥し、乾燥シリカ粒子C'を得た。この乾燥シリカ粒子C'を電気炉中 $1200^\circ C$ で2時間焼成することにより本発明のシリカ粒子C $0.9 kg$ を得た。

【0038】

このシリカ粒子Cの走査型電子顕微鏡写真(図5、図6参照)によれば、粒子表面全体にわたり、多数の丸みをおびた凹凸状の突起を有している。この観察によると突起の高さは $0.2 \sim 1.0 \mu m$ で突起の高さの半分での半径は $0.2 \sim 1.0 \mu m$ であった。

また、シリカC及びシリカ粒子C'の物性データを以下に示す。

【0039】

C粒子

C'粒子

平均粒子径 (μm)	30.5	— (注1)
BET 法比表面積 (m^2/g)	1.8	314
細孔容積 (mL/g)	0.005	0.16
乾燥減量 (重量%)	0.01	6.9

注1：粒子破壊の為、測定不可

金属性不純物含量は酸化物換算で以下の通りであった。(単位 ppm)

Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO_2
0.5	0.2	0.5	<0.1

尚、実施例1と同様にシリカ粒子C及びシリカ粒子C'を用いてエポキシ樹脂組成物を調製したところシリカ粒子Cを用いた組成物は、流動性、曲げ強度、充填性ともに良好であったが、乾燥シリカ粒子C'を用いた場合には、樹脂との混練の際に、脱泡と同時に粒子の破壊が生じ、流動性も極端に低下した。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得たシリカ粒子Aの粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(倍率200倍)である。

【図2】 実施例1で得たシリカ粒子Aの粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(倍率1000倍)である。

【図3】 実施例2で得たシリカ粒子Bの粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(倍率200倍)である。

【図4】 実施例2で得たシリカ粒子Bの粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(倍率1000倍)である。

【図5】 実施例3で得たシリカ粒子Cの粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(倍率200倍)である。

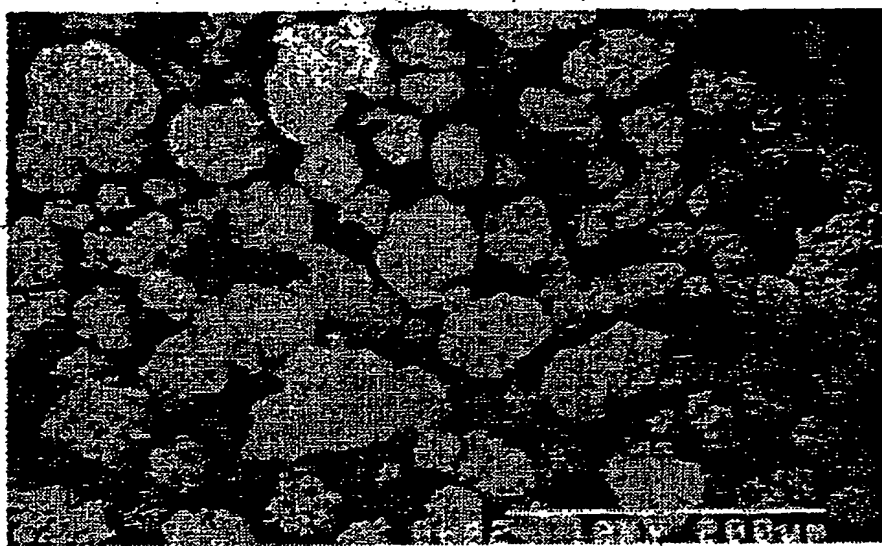
【図6】 実施例3で得たシリカ粒子Cの粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(倍率1000倍)である。

【書類名】

図面

【図 1】

図面代用写真



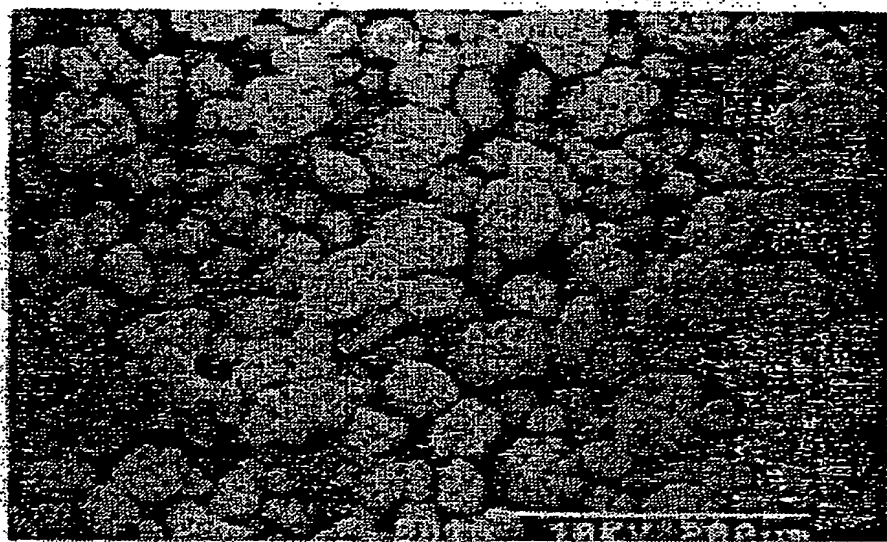
【図 2】

図面代用写真



【図 3】

図面代用写真

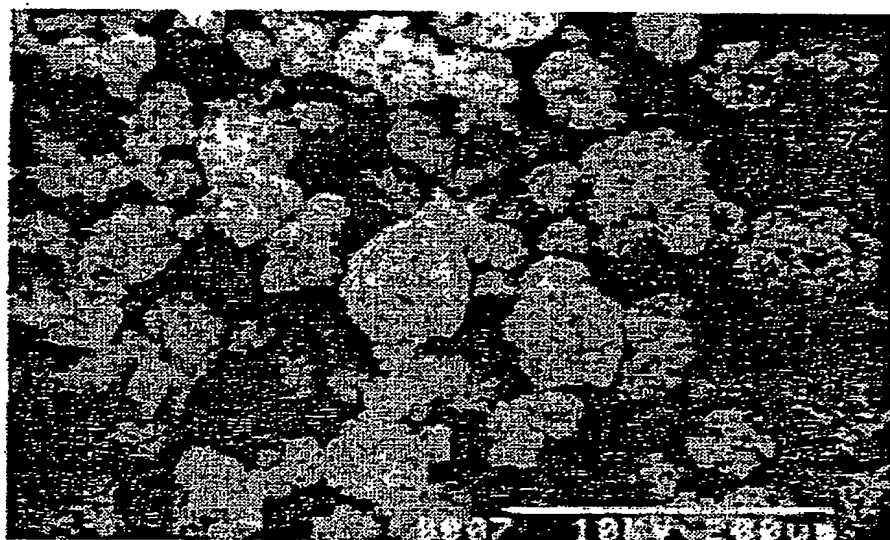


【図 4】



【図 5】

図面代用写真



【図 6】

図面代用写真



第 1 頁の続き

②発 明 者

油 利

嘉 人

富山県婦負郡婦中町笹倉635日産化学工業株式会社富山工場内